

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Norimitsu MURAYAMA et al.

Application No.: 10/014,558

Filed: December 14, 2001

For: METHOD OF PRODUCING FINE PARTICLES OF METAL OXIDE

Group Art Unit: 1754

Docket No.: 111460



#3 RECEIVED  
FEB 28 2002  
TC 1700

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-399199, filed December 27, 2000; and  
Japanese Patent Application No. 2001-290782, filed September 25, 2001.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

XX are filed herewith.

       were filed on        in Parent Application No.        filed       .

       will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

  
Reg. No. 30,411

JAO:TJP/kys

Date: February 27, 2002

OLIFF & BERRIDGE, PLC  
P.O. Box 19928  
Alexandria, Virginia 22320  
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

HD10994US



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 9月25日

出願番号  
Application Number:

特願2001-290782

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-290782 ]

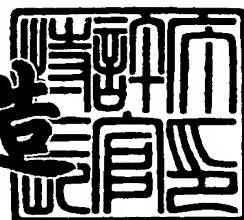
出願人  
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所  
株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
村山 宣光  
申 ウソク

2002年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3004870

【書類名】 特許願

【整理番号】 P001009A

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区平手町一丁目1番地 独立行政法人  
産業技術総合研究所 中部センター内

【氏名】 村山 宣光

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区平手町一丁目1番地 独立行政法人  
産業技術総合研究所 中部センター内

【氏名】 申 ウソク

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会  
社ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 左合 澄人

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会  
社ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 林 真紀子

【特許出願人】

【持分】 050/200

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【特許出願人】

【持分】 100/200

【識別番号】 000004293

【氏名又は名称】 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

【特許出願人】

【持分】 025/200

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区平手町一丁目1番地 独立行政法人  
産業技術総合研究所 中部センター内

【氏名又は名称】 村山 宣光

【特許出願人】

【持分】 025/200

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区平手町一丁目1番地 独立行政法人  
産業技術総合研究所 中部センター内

【氏名又は名称】 申 ウソク

【代理人】

【識別番号】 100085361

【弁理士】

【氏名又は名称】 池田 治幸

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-399199

【出願日】 平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007331

【納付金額】 15,750円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 75／100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712183

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物微粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の金属イオンを含む酸性溶液を作製する工程と、その酸性溶液にアルカリ水溶液を添加することによりその所定の金属の水酸化物微粒子を析出させる析出工程とを含み、その金属の酸化物微粒子を製造する方法であって、

前記金属水酸化物が析出した溶液からその金属水酸化物を回収する水酸化物回収工程と、

その金属水酸化物にカーボン微粒子を混合するカーボン混合工程と、

その混合物を非還元雰囲気中において所定温度で熱処理することにより金属酸化物微粒子を得る熱処理工程と

を、含むことを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項2】 前記カーボン微粒子は、前記金属水酸化物に対して質量比で1.5(%)以上の割合で混合されるものである請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記カーボン微粒子は、1乃至50(nm)の一次粒子径を備えたものである請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記カーボン微粒子は、乱層黒鉛構造を備えたものである請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記所定の金属は、シリコン、マンガン、ジルコニウム、クロム、鉄、ニッケル、錫、亜鉛、インジウム、アルミニウム、セリウム、マグネシウム、およびチタンのうちから選択された一乃至複数の金属である請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項6】 前記酸性溶液を作成する工程は、前記所定の金属の塩を溶媒に溶解するものである請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項7】 前記金属の塩は、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、および塩化物の何れかである請求項6の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項8】 前記アルカリ水溶液は、アンモニア水である請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項9】 前記熱処理工程は、500乃至1000(°C)の範囲内の最高温度で加熱

するものである請求項1の金属酸化物微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノスケールの微細な粒子径を備えた金属酸化物微粒子を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、電子セラミックスの分野では、その原料の微細化を図ることが望まれている。例えば、ガス・センサにおいては、原料粒子径を数十(nm)レベルに微細化して結晶粒径を小さくすることにより感度を高め或いは作動可能温度を低下することが期待されている。また、結晶粒界の性質を利用したバリスタやサーミスタ等の電子セラミックスでは、緻密に焼結させ且つ結晶粒を微細化させるほどその粒界が増大して特性が向上する。また、これらの電子セラミックスの他にも、金属酸化物の結晶粒を微細化することにより量子効果が発現することに着目し、これを利用した新機能性セラミック材料等への応用が期待されている。これらの効果は、金属酸化物焼結体の結晶粒径を小さくするほど顕著となるため、その結晶粒径を例えばナノスケールまで微細化すること、すなわちナノ結晶粒により金属酸化物焼結体を構成することが望まれる。また、金属酸化物は砥材としても用いられるが、砥石においても結晶粒径が微細であるほど、すなわち砥粒が微粒であるほど切れ刃が立った状態が維持されるので有利である。更に、金属酸化物を遊離砥粒として用いる場合にも、仕上げ加工等のように被研磨面の品質を可及的に高めようとする場合には、粒子径が微細であるほど好ましい結果を得ることができる。なお、「ナノ結晶粒」とは100(nm)程度以下の結晶粒をいうものであり、そのようなナノ結晶粒が緻密に結合させられた焼結体をナノ結晶粒緻密焼結体という。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来、上記のような微粉末の製造方法としては、金属塩化物の水溶液中にアル

カリ性水溶液を添加してその金属の水酸化物を析出させ、その析出物を乾燥し更に非還元雰囲気中で熱処理(仮焼)することにより金属酸化物粉末を得る無機塩化学プロセス等が知られている。例えば、The Stanic oxide Gas Sensor, CRC Press(1994年刊)11~47頁等に記載されている製造方法がそれであり、ガスセンサ用の酸化錫粉体を得る場合には、例えば出発原料に四塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )が、アルカリ性水溶液にアンモニア水がそれぞれ用いられる。図1に、酸化錫の場合の工程の一例を示す。しかしながら、この合成方法では、nmレベルの粒径を備えた水酸化物が析出するにも拘わらず、乾燥すると凝集して塊状の乾燥体となり、仮焼によってnmレベルの一次粒子が強固に結合させられた粗大粒子(二次粒子)になる。そのため、乾燥および仮焼の後にそれぞれ生成物を粉碎しても、機械的な粉碎方法で得られる二次粒子粒径は数( $\mu\text{m}$ )程度以上であると共に、粉碎時に不純物が混入することから高純度の粉末が得られない問題がある。

#### 【0004】

そこで、一層微細且つ高純度の金属酸化物粉末を得ることを目的として、種々の方法が提案されている。例えば、特開平7-187668号公報等に記載されているような金属の化合物(例えば硝酸塩やオキシ硝酸塩)と黒鉛炭素変性物とを反応させて生成した黒鉛層間化合物を酸化する方法、アルコキシド原料の加水分解によるアルコキシド法、或いはJ. Aerosol Sci., 24(1993年刊)315~338頁等に記載されているような金属を真空中で蒸発・堆積させた後、酸化処理を施すガス中蒸発法等がそれである。しかしながら、黒鉛炭素変性物を用いる方法では、対象となる金属が黒鉛層間化合物を生成し得るものに限られ且つその黒鉛層間化合物の生成に長時間を必要とすることから量産性に劣る。また、アルコキシド法では原料が高価であるため大量生産に適さない。また、ガス中蒸発法も合成速度が極めて遅く量産性に劣る。

#### 【0005】

すなわち、従来の合成方法では微細な金属酸化物微粉末を量産することができなかった。そのため、そのような微粉末を要求する用途への応用や、粒径が数十(nm)程度以下の極めて微細な結晶を備えた焼結体を量産することが困難となっていた。

## 【0006】

本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その目的は、nmオーダの微細な粒子径を備えた金属酸化物微粒子を量産し得る製造方法を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

斯かる目的を達成するため、本発明の要旨とするところは、所定の金属イオンを含む酸性溶液を作製する工程と、その酸性溶液にアルカリ水溶液を添加することによりその所定の金属の水酸化物微粒子を析出させる析出工程とを含み、その金属の酸化物微粒子を製造する方法であって、(a)前記金属水酸化物が析出した溶液からその金属水酸化物を回収する水酸化物回収工程と、(b)その金属水酸化物にカーボン微粒子を混合するカーボン混合工程と、(c)その混合物を非還元雰囲気中において所定温度で熱処理することにより金属酸化物微粒子を得る熱処理工程とを、含むことにある。

## 【0008】

## 【発明の効果】

このようにすれば、析出工程において析出させられ且つ水酸化物回収工程において回収された金属水酸化物は、カーボン混合工程においてカーボン微粒子と混合された後、熱処理工程において非還元雰囲気中で熱処理を施されることにより金属酸化物微粒子に変化させられる。そのため、前述した無機塩化学プロセスを用いた金属酸化物微粒子の合成において、乾燥工程および仮焼工程等の加熱処理に先立ってカーボン微粒子が混合されることから、金属水酸化物微粒子が相互に結合させられて粗大な二次粒子を構成することがそのカーボン微粒子によって好適に抑制される。したがって、析出させられた金属水酸化物の粒子径に由来するナノスケールの金属酸化物微粒子が得られる。しかも、従来に比較して工程が特に複雑化することも無く且つ特殊な原料や設備も必要とせず、簡便な水系合成プロセスで微粉末が得られることから、量産性に優れ且つ低コストで更に環境負荷が低い利点がある。上記により、nmオーダの微細な粒子径を備えた金属酸化物微粒子を量産することが可能となる。なお、前述した従来の無機塩化学プロセスで

は、金属塩化物を出発原料に用い且つこれを溶媒に溶解して酸性溶液を作成していた。しかしながら、本発明は、酸とアルカリの中和反応による金属酸化物の析出を利用するものであるので、酸化物を得ようとする金属のイオンを含む酸性溶液が得られるのであれば、その作成方法は特に限定されない。

## 【0009】

上記のようにカーボン微粒子の混合により金属水酸化物微粒子相互の結合が抑制され延いては微細な粉末が得られるのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、従来において粉末合成のために施されていた熱処理では、前述したように一次粒子が相互に結合させられて粗大になることから、その一次粒子がナノスケールの微粒子であっても粗大な二次粒子しか得られなかった。しかしながら、金属水酸化物にカーボン微粒子が混合されると、そのカーボン微粒子は熱処理工程において加熱されることにより酸化させられて、水酸化物の塊の中で二酸化炭素にガス化して高圧力を発生させる。そのため、その圧力で乾燥状態の二次粒子が数十(nm)レベルの一次粒子に粉碎され、そのまま酸化されて金属酸化物微粒子に生成されるのである。なお、カーボン微粒子はこのようにガス化して焼失させられるため、添加されたカーボン微粒子が金属酸化物微粒子中に残留し、その純度を低下させることはない。

## 【0010】

## 【発明の他の態様】

ここで、好適には、前記カーボン微粒子は、前記金属水酸化物に対して質量比で1.5(%)以上の割合で混合されるものである。このようにすれば、金属水酸化物に対するカーボン微粒子の混合割合が適度な範囲に設定されていることから、金属水酸化物の塊が一層確実に一次粒子に分解される。なお、塊を個々の一次粒子に分解するために必要な量以上にカーボン微粒子を過剰に混合した場合には、その過剰量のカーボン微粒子が無駄に消費されることになるが、適量が混合された場合と同様に、nmオーダの微細な粒子径を備えた金属酸化物微粒子を得ることができる。すなわち、カーボン微粒子の混合割合は、塊に含まれる金属水酸化物の全量を一次粒子に分解するために十分な割合であれば、その上限は特に限定されない。

## 【0011】

また、好適には、前記カーボン微粒子は、1乃至50(nm)の一次粒子径を備えたものである。このようにすれば、添加するカーボン微粒子の粒子径が十分に小さいことから、水酸化物中において高い分散性が得られるので、少ない添加量で水酸化物の全量を一次粒子に分解することができる。なお、一次粒子径が1(nm)未満になると凝集等に起因して却って水酸化物に一様に混合することが困難になる。

## 【0012】

また、好適には、前記カーボン微粒子は、乱層黒鉛構造を備えたものである。このようなカーボン微粒子は流動性に富むため、水酸化物中における分散性を一層高めることができる。

## 【0013】

また、好適には、前記所定の金属は、シリコン、マンガン、ジルコニウム、クロム、鉄、ニッケル、錫、亜鉛、インジウム、アルミニウム、セリウム、マグネシウム、およびチタンのうちから選択された一乃至複数の金属である。これらの金属は、その水酸化物が水に不溶であることから、容易に酸化物を合成することができる。また、これらのうち、錫、亜鉛、およびインジウム等の酸化物は導電性材料であることから導電性を要求される部品の高性能化、低コスト化を可能とすると共に量産性を高め、シリコン、マンガン、ジルコニウム、クロム、鉄、ニッケル、アルミニウム、セリウム、マグネシウム、およびチタン等の酸化物は絶縁体材料であってしかも磁材としても用いられるものであることから、そのような用途における高性能化や量産性等を高め得る。

## 【0014】

また、好適には、前記酸性溶液を作成する工程は、前記所定の金属の塩を溶媒に溶解するものである。すなわち、金属イオンを含む酸性溶液は、その金属の塩を溶媒に溶解するだけで容易に製造することができる。一層、好適には、前記金属の塩は、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、および塩化物の何れかである。

## 【0015】

また、好適には、前記アルカリ水溶液は、アンモニア水である。

## 【0016】

また、好適には、前記熱処理工程は、500乃至1000(℃)の範囲内の最高温度で加熱するものである。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明の金属酸化物微粒子の製造方法は、金属イオンを含む酸性溶液を作製する酸性溶液作成工程と、析出工程と、水酸化物回収工程と、カーボン混合工程と、熱処理工程とから成る。金属酸化物微粒子の用途は、例えば、電子セラミックス用原料、新機能性材料原料、および砥材或いは砥石用原料等が挙げられるが、これらの他、種々の用途に用いられる金属酸化物微粒子の製造方法にも本発明は適用される。本発明は、酸性溶液を構成する溶媒に不溶或いは難溶な水酸化物を形成し得るものであれば、種々の金属に適用し得る。

## 【0018】

酸性溶液作成工程は、所定の金属すなわち製造しようとする金属酸化物を構成する金属のイオンを含む酸性溶液を作成し得るものであれば、その方法は特に限定されない。すなわち、前記従来の無機塩化学プロセスの如く塩化物を溶媒に溶解する溶解工程であってもよく、他の種々の無機塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等)や有機塩(例えば、酢酸塩等)等の金属化合物を溶媒に溶解する工程や、金属を酸に溶解する工程、キレート(錯体)に酸を加える工程等であってもよい。溶媒に金属化合物を溶解する場合には、その金属化合物は、例えば、スピネルやペロブスカイト等の構造を備えたものであってもよい。

## 【0019】

例えば、金属化合物を溶媒に溶解して酸性溶液を作成する場合には、目的生成物である金属酸化物微粒子を構成する金属の適宜の塩であって、水溶液が酸性となるものを出発原料に用いることができる。例えば、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )を製造する場合には四塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )等が、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )を製造する場合には、塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )等が、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を製造する場合には、塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ )や酢酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )等が、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )を製造する場合には、硝酸セリウム( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ )や塩化セリウム( $\text{CeCl}_3$ )等が、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

等)を製造する場合には、酢酸クロム( $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )が、酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ 等)を製造する場合には、酢酸マンガン( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )等が好適に用いられるが、この他、硫酸塩、炭酸塩等を用いることもできる。また、金属の塩が溶解させられる溶媒は例えば蒸留水であるが、水溶性のアルコール等を混合しても差し支えない。溶媒と金属の塩との混合割合すなわち酸性溶液(金属溶液)の濃度は、所望とする金属水酸化物の粒径等に応じて、予備実験等に基づいて適宜定められる。

## 【0020】

また、金属を酸に溶解して酸性溶液を作成する方法は、例えば、ニッケルや鉄等の金属に適用することができ、金属を溶解させる酸は、塩酸(HClの水溶液)等を用いることができる。例えば、ニッケルに塩酸を作用させればニッケル・イオン( $\text{Ni}^{2+}$ )を含む酸性溶液が得られ、鉄に塩酸を作用させれば鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )を含む酸性溶液が得られる。なお、金属は、板状或いは粉状等の適宜の形態のものを用い得る。

## 【0021】

また、キレートに酸を加えて酸性溶液を作成する方法は、例えば、エチレンジアミン四酢酸とNiとにより構成されたエチレンジアミンテトラアセタト錯体や、Ni吸着イミノ2酢酸型キレート樹脂等のキレートに適用することができ、これらに作用させる酸は、例えば塩酸を用いることができる。これらに塩酸を作用させると $\text{Ni}^{2+}$ が放出され、 $\text{Ni}^{2+}$ を含む酸性溶液が得られる。

## 【0022】

また、析出工程において酸性溶液から金属水酸化物を析出させるためにこれに添加されるアルカリ水溶液としては、例えば、アンモニア水等が好適に用いられる。但し、アルカリ水溶液は、酸性溶液を金属の種類毎に定められる水酸化物の析出に好適な適宜のpH(水素イオン指数)のアルカリ性に変化させ得ると共に、金属水酸化物の析出および回収の妨げと成らないものであれば、水溶性アミン類等、適宜のものを用い得る。上記のアンモニア水は、種々の金属材料に対して上記の条件を満たしており汎用性の高いものである。析出する金属水酸化物の粒径は、その金属の種類やアルカリ水溶液を添加した後のpHに影響されるため、そのアルカリ水溶液の濃度および添加量は、所望とする粒径に応じて適宜変更すべきも

のである。

## 【0023】

また、金属水酸化物が析出した溶液からその金属水酸化物を回収する水酸化物回収工程は、溶液から金属水酸化物を選択的に回収し得るものであれば適宜の方法を採用し得る。例えば、水溶液の濾過工程および洗浄工程による方法が簡便である。これらの工程により、析出した金属水酸化物以外の成分、すなわち酸性溶液中に存在していた陰イオンおよびアルカリ水溶液から生じた陽イオンが除去され、目的生成物である金属水酸化物だけを回収することができる。また、遠心分離法を用いて金属水酸化物を回収することも可能である。

## 【0024】

また、カーボン混合工程において上記のようにして回収された金属水酸化物に混合されるカーボン微粒子は、例えば、一次粒子径が1~50(nm)程度で流動性に優れ、炭素の乱層黒鉛構造を備えた所謂粉状のカーボン・ブラックである。このようなカーボン・ブラックは、水中分散性が良好で、CO<sub>2</sub>に酸化し易い、すなわち燃え抜け易い利点がある。なお、カーボン微粒子は、粉状のものの方がこれを造粒した粒状のものよりも分散性の点で好ましい。

## 【0025】

そして、熱処理工程では、通常、金属水酸化物とカーボン微粒子との混合物を金属水酸化物の塊に残留していた水分が十分に除去される程度に乾燥し、更に、非還元雰囲気中において、水酸化物から酸化物が生成する所定温度で焼成処理(結晶化)する。このとき、乾燥温度および焼成温度は、金属の種類や金属水酸化物の粒径等に応じて、確実に酸化物が生成し、且つ結晶成長がそれほど進まない範囲で適宜選ばれる。例えば、酸化錫焼結体を得る場合には、乾燥温度が例えば50~200(°C)程度、焼成温度が例えば500~1000(°C)程度に設定される。なお、非還元雰囲気としては、例えば、酸化雰囲気の他、大気雰囲気等が挙げられる。

## 【0026】

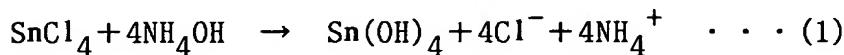
## 【実施例】

以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。

## 【0027】

図2は、金属(錫)の塩である四塩化錫を出発原料として酸化錫微粒子を製造する場合の工程流れ図の一例である。図において、溶解工程10においては、四塩化錫、例えば四塩化錫5水和物18(g)に蒸留水500(ml)を加え、十分に攪拌することにより溶解して四塩化錫水溶液を作製する。この場合、四塩化錫水溶液の濃度は、2.6(%)程度になる。この水溶液中において、四塩化錫は錫イオン $\text{Sn}^{4+}$ および $\text{Cl}^-$ にイオン化しており、本実施例においては、このような出発原料がイオン化した水溶液の状態から合成が開始する。すなわち、上記の溶解工程10が、酸性溶液作成工程に対応する。次いで、攪拌工程12においては、その水溶液を攪拌しつつ、例えば25(%)アンモニア水を20(ml)滴下する。これにより、下記の反応式(1)に示される反応により、水酸化錫( $\text{Sn(OH)}_4$ )が白色沈殿となって析出する。本実施例においては、この攪拌工程12が析出工程に対応する。なお、析出した水酸化錫は、平均粒径が数(nm)程度のナノ粒子である。また、このとき、水溶液中には塩素イオン $\text{Cl}^-$ およびアンモニウム・イオン $\text{NH}_4^+$ が存在している。

## 【0028】



## 【0029】

続く濾過工程14および洗浄工程16においては、白色沈殿が析出した水溶液の濾過および蒸留水による沈殿物の洗浄を複数回(例えば3回程度)繰り返すことにより、水酸化錫を回収する。すなわち、沈殿物からアンモニウム・イオンや塩化物イオン等の不純物を除去する。本実施例においては、これら濾過工程14および洗浄工程16が水酸化物回収工程に対応する。このようにして回収された沈殿物は、僅かに流動性を有する微細な水酸化錫粒子(無機塩)の塊であり、酸化錫に換算して例えば5(%)程度の濃度で錫を含む。

## 【0030】

続く混合工程18においては、上記の水酸化錫粒子の塊6(g)にカーボン・ブラックを1(g)の割合、すなわち質量比で水酸化錫の塊100(%)に対して17(%)程度の割合で混合する。これらの割合は、体積比では水酸化錫(100vol%)に対してカーボン微粒子が100(vol%)程度である。このカーボン・ブラックと水酸化錫との混合は、例えばミキサ、ローラ、乳鉢等適宜の方法で行うことができる。

## 【0031】

続く乾燥工程20においては、上記のようにカーボン・ブラックを混合した塊を、大気雰囲気中において、内部に含まれる水分が十分に除去できる程度の温度および時間、例えば70(℃)程度の温度で18時間程度乾燥する。なお、乾燥処理を施した後には、錫と酸素との緩やかな結合状態が生じ、X線回折によって酸化錫のブロードなピークが認められる。

## 【0032】

そして、仮焼工程22においては、上記の乾燥処理を施した塊を、大気雰囲気中すなわち非還元雰囲気において、水酸化錫粒子から酸化錫が生成されるような所定の温度および時間、例えば600(℃)程度の温度で2時間程度の加熱処理を施す。これにより、その酸化錫が生成されると同時に、塊であった乾燥体が熱処理の過程で粒子単位に分解され、平均粒径で50(nm)程度の単分散性の酸化錫粉末が得られる。本実施例においては、この仮焼工程22或いはこの工程と上記の乾燥工程20とが熱処理工程に対応する。

## 【0033】

要するに、本実施例によれば、攪拌工程12において析出させられ且つ濾過工程14および洗浄工程16において回収された水酸化錫粒子は、カーボン混合工程18においてカーボン微粒子と混合された後、仮焼工程22において非還元雰囲気中で熱処理を施されることにより酸化錫微粒子に変化させられる。そのため、図1に示される従来の無機塩化学プロセスを用いた酸化錫微粒子の合成において、乾燥工程20および仮焼工程22等の加熱処理に先立ってカーボン微粒子が混合されることから、水酸化錫微粒子が相互に結合させられて粗大な二次粒子を構成することがそのカーボン微粒子によって好適に抑制される。したがって、析出させられた水酸化錫の粒子径に由来するナノスケールの酸化錫微粒子が得られる。しかも、従来に比較して特に工程が複雑化することも無く且つ特殊な原料や設備も必要とせず、簡便な水系合成プロセスで微粉末が得られることから、量産性に優れ且つ低コストで更に環境負荷が低い利点がある。

## 【0034】

そのため、このようにして製造された酸化錫微粉末は、ガス・センサ、バリス

タやサーミスタ等の電子セラミックス、或いは量子効果を利用した新機能性セラミックス等に好適に用いることができる。

## 【0035】

ここで、下記の表1は、前述の実施例の効果を確かめるため、カーボン微粒子の混合量を変化させて生成される酸化錫微粒子の性状を評価した結果を示したものである。酸化錫の合成方法は、混合するカーボン量が異なる他は全て前述の実施例と同様であり、洗浄後の水酸化錫の塊6(g)に対して下記の量のカーボン微粒子を添加した。なお、No.3は前述の実施例を併せて掲載したものである。下記の実験データから、カーボン微粒子を添加することで生成される酸化錫粉末の粒径を小さくできることが明らかである。但し、カーボン微粒子の添加量が0.1(g)程度、すなわち水酸化錫100(%)に対して質量比で1.5(%)程度、体積比で10(vol%)程度では、仮焼中における酸化錫粒子の粗大化を十分に抑制できない。したがって、カーボン微粒子の添加量は、1.5(%)以上、すなわち10(vol%)以上が好ましいといえる。

## 【0036】

[表1]

No.	カーボン(g)	結果
1(比較例)	0	多結晶体の塊
2(比較例)	0.1	小さな多結晶体の塊
3(実施例)	1.0	微粒子

## 【0037】

なお、上記の比較例No.2において小さな多結晶体の塊が生成されたのは、カーボン量が不足していることから、混合工程において十分に分散させることができず偏在したためと考えられる。また、カーボン微粒子の酸化によって発生する二酸化炭素ガスの発生量延いてはそれにより生ずる圧力が低いため、塊が十分に粉碎できなかったものと推察される。したがって、乾燥状態における粒子相互の結合力が小さくなるような乾燥条件であれば、この程度の添加量でも十分に微細な酸化錫粉末を得ることができる。したがって、混合方法を工夫して分散性を高めれば、1.0(g)程度の添加量の場合と同様な効果が期待できる。

## 【0038】

次に、本発明の他の実施例を説明する。図3は、硝酸セリウムを出発原料として酸化セリウムを製造する場合の工程流れ図の一例である。この工程流れ図は、前記図2に示される工程流れ図において、洗浄工程16が設けられていない他は、出発原料と生成物が異なるのみである。

## 【0039】

図において、溶解工程10では、硝酸セリウム六水和物22(g)に蒸留水500(ml)を加え、十分に攪拌することにより溶解して無色透明の硝酸セリウム水溶液を作製する。この水溶液中においても、四塩化錫の場合と同様に、硝酸セリウムはセリウム・イオン $Ce^{3+}$ および硝酸イオン $NO_3^-$ にイオン化している。次いで、攪拌工程12においては、その水溶液を攪拌しつつ、例えば25(%)アンモニア水を50(ml)滴下する。これにより前記の反応式(1)と同様な中和反応が生じ、水酸化セリウム $(Ce(OH)_3)$ が褐色沈殿となって析出する。なお、このようにして析出した水酸化セリウムも、平均粒径が数(nm)程度のナノ粒子である。

## 【0040】

続く濾過工程14においては、褐色沈殿が析出した水溶液を吸引濾過することにより、水酸化セリウムを回収する。この回収物も、僅かに流動性を有する微細な水酸化セリウム粒子(無機塩)の塊である。なお、水酸化セリウムは塩基性(pH >7)の水溶液中のみに存在し得るので、水洗を施すと再溶解して沈殿を回収できない。また、水洗を施さなくとも長時間放置して水溶液中のアンモニアが減少し、pHが低くなった場合も同様である。このため、本実施例のように酸化セリウムを製造する場合には、沈殿が生じたら水洗することなく速やかに沈殿物を回収し、次工程に進む必要がある。したがって、回収した沈殿物中には、硝酸イオン( $NO_3^-$ )やアンモニウム・イオン( $NH_4^+$ )等が含まれている。

## 【0041】

続く混合工程18においては、上記の水酸化セリウム粒子の塊7(g)にカーボン・ブラックを1.1(g)の割合、すなわち質量比で水酸化セリウムの塊100(%)に対して16(%)程度の割合で混合する。これらの割合は、体積比では水酸化セリウム(10 vol%)に対してカーボン微粒子が100(vol%)程度である。このカーボン・ブラック

クと水酸化セリウムとの混合は、例えばミキサ、ローラ、乳鉢等適宜の方法で行うことができる。なお、ここで添加するカーボンの適量は、前述した酸化錫の場合と略同じであった。

## 【0042】

続く乾燥工程20においては、上記のようにカーボン・ブラックを混合した塊を、大気雰囲気中において、内部に含まれる水分が十分に除去できる程度の温度および時間、例えば70(℃)程度の温度で18時間程度乾燥する。乾燥処理を施した後には、セリウムと酸素との緩やかな結合状態が生じ、X線回折によって酸化セリウムのブロードなピークが認められる。

## 【0043】

そして、仮焼工程22においては、上記の乾燥処理を施した塊を、大気雰囲気中すなわち非還元雰囲気中において、水酸化セリウム粒子から酸化セリウムが生成されるような所定の温度および時間、例えば600(℃)程度の温度で2時間程度の加熱処理を施す。なお、沈殿物中に残存していた硝酸イオンおよびアンモニウム・イオン等は、この過程で除去される。これにより、酸化錫の場合と同様に、微細な単分散性の酸化セリウム粉末が得られる。

## 【0044】

すなわち、無機塩化学プロセスを利用した酸化セリウム微粒子の合成において、乾燥工程20および仮焼工程22等の加熱処理に先立ってカーボン微粒子が混合されることから、酸化セリウム微粒子が相互に結合させられて粗大な二次粒子を構成することがそのカーボン微粒子によって好適に抑制される。したがって、析出させられた水酸化セリウムの粒子径に由来するナノスケールの酸化セリウム微粒子が簡単な工程で得られる。なお、上記の工程では、硝酸セリウムを出発原料として用いたが、これに代えて塩化セリウム等を用いても同様な工程で酸化セリウム微粉末を得ることができる。

## 【0045】

以上、本発明を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施できる。

## 【0046】

例えば、実施例においては、電子セラミックス等に好適な酸化錫粉末および酸化セリウム粉末の製造方法に本発明が適用されていたが、本発明は種々の金属酸化物或いはそれに類するものの微粉末の製造方法に適用し得るので、原料粒子径延いては結晶粒径を微細化することにより性能向上が期待できる種々の用途の微粉末の製造方法にも同様に適用される。例えば砥粒に用いられる金属酸化物等の製造方法に本発明を適用した場合には、研削砥石に好適な金属酸化物粉末を得ることができる。

## 【0047】

また、実施例においては、カーボン微粒子に粉状のものを用いていたが、その形状や物性は、金属酸化物の種類に応じて、所望の粒径の粉末が得られるように適宜変更される。例えば、粒状のカーボンを用いることもできる。

## 【0048】

また、実施例においては、塩化物および硝酸塩が出発原料として用いられた場合について説明したが、これらの他、酢酸塩や硫酸塩等の金属の種類に応じた適宜の塩や、金属、キレート等を出発原料として用いることができる。

## 【0049】

その他、一々例示はしないが、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

従来の酸化錫粉末の合成方法を説明する工程図である。

## 【図2】

本発明の一実施例の酸化錫粉末の製造方法を説明する工程図である。

## 【図3】

本発明の他の実施例の酸化セリウム粉末の製造方法を説明する工程図である。

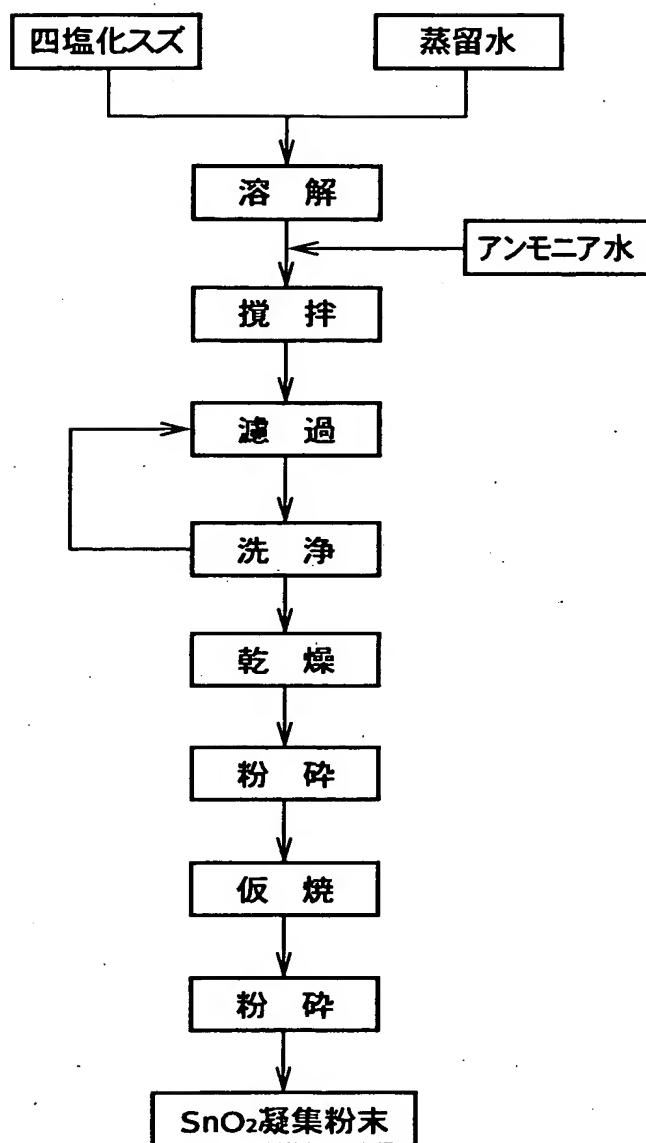
## 【符号の説明】

{ 14 濾過工程、 16 洗浄工程 } (水酸化物回収工程)

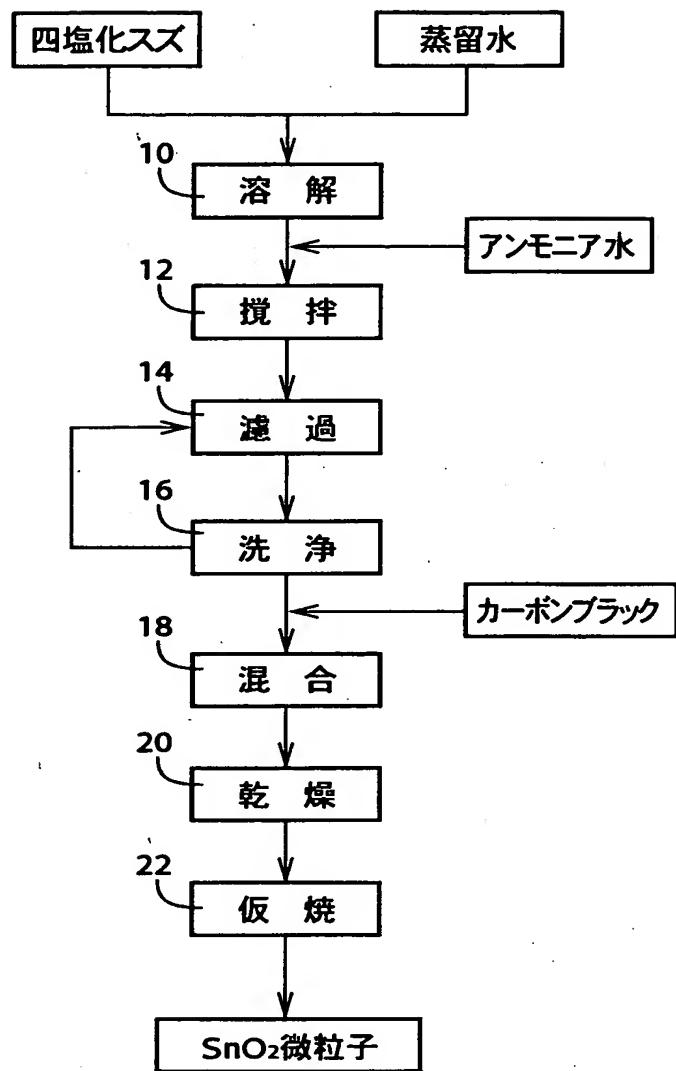
18 混合工程

{ 20 乾燥工程、 22 仮焼工程 } (熱処理工程)

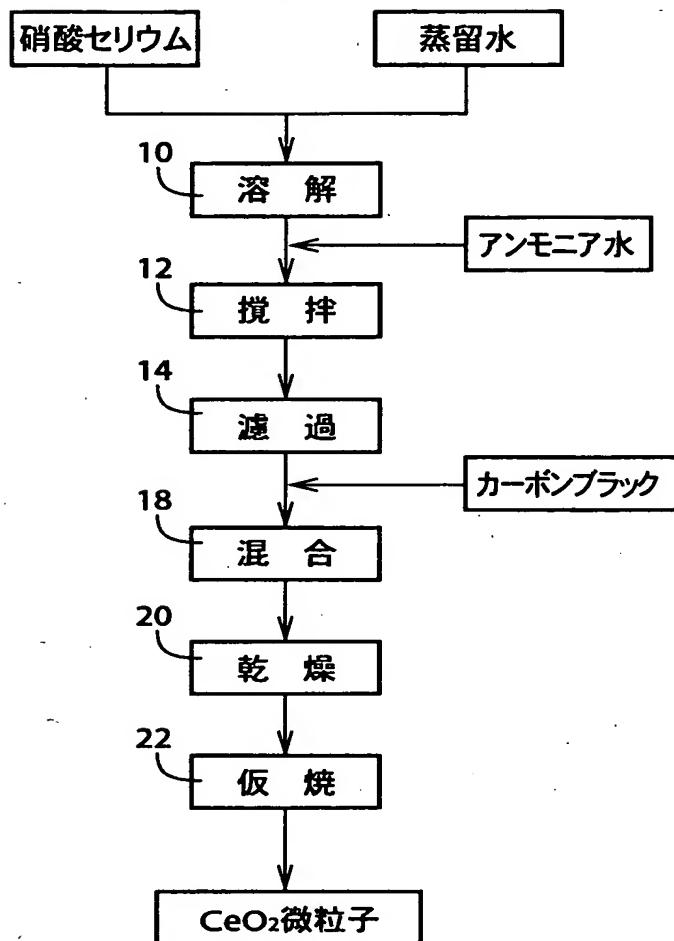
【書類名】 図面  
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 nmオーダの微細な粒子径を備えた金属酸化物微粒子を量産し得る製造方法を提供する。

【解決手段】 搅拌工程1-2において析出させられ且つ濾過工程1-4および洗浄工程1-6において回収された水酸化錫粒子は、カーボン混合工程1-8においてカーボン微粒子と混合された後、仮焼工程2-2において非還元雰囲気中で熱処理を施されることにより酸化錫微粒子に変化させられる。そのため、従来の無機塩化学プロセスを用いた酸化錫微粒子の合成において、乾燥工程2-0および仮焼工程2-2等の加熱処理に先立ってカーボン微粒子が混合されることから、水酸化錫微粒子が相互に結合させられて粗大な二次粒子を構成することがそのカーボン微粒子によって好適に抑制される。したがって、析出させられた水酸化錫の粒子径に由来するナノスケールの酸化錫微粒子が得られる。

【選択図】

図2

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000004293]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号  
氏 名 株式会社ノリタケカンパニーリミテド